

도전재 종류 및 함량에 따른 아연공기전지의 cathode 특성연구

김지훈[†] · 엄승욱 · 문성인 · 윤문수 · 김주용* · 육경창* · 박정후**

한국전기연구원 전지연구그룹, *성남전자공업(주), **부산대학교 전기공학과

(2002년 2월 26일 접수 : 2002년 4월 29일 채택)

Effect of the Conducting Agent on Characteristics of Cathode for Zn/Air Batteries

Jee Hoon Kim[†], Seung Wook Eom, Seong In Moon, Mun Soo Yun, Ju Yong Kim*,
Gyeong Chang Yug* and Jeong Hoo Park**

Battery Research Group, Korea Electrotechnology Research Institute, Changwon 641-600, Korea

*Sungnam Electronics Co., Ltd. Sungnam, 462-121, Korea

**Department of Electrical Engineering, Pusan University, Pusan 609-735, Korea

(Received February 26, 2002 : Accepted April 29, 2002)

초 록

아연공기전지는 공기중의 산소를 사용하므로 cathode의 재활용이 가능하다는 장점이 있으며 아연의 이론용량이 820(mAh/g)으로 상당히 높다. 그러나, 아연공기전지는 cathode의 기공이 너무 작으면 외부로부터 유입되는 산소량이 부족하여 전지의 방전전압이 낮아지는 결과를 초래하게 되며 cathode에 포함되어 있는 도전재의 함량에 따라 저항 및 기공율에 많은 변화를 보이고 있다. 이에 본 연구에서는 전지의 용량, 출력특성, 방전전압, DC저항, ASTM에 의한 기공율 측정을 통해 도전재의 종류 및 함량이 아연공기전지에 미치는 영향을 연구하였으며, Super P의 도전재를 5 wt% 첨가하였을 때 가장 우수한 전지특성을 얻을 수 있었다.

Abstract - Zinc Air battery obtain their energy density advantage over the other batteries by utilizing ambient oxygen as the cathode materials, and reusing cathode as recycled form. And specific capacity of zinc powder is as high as 820 mAh/g. However, if the pore size in cathode is small then the flow rate of air decreased, and as a result of that discharge voltage of batteries becomes low. We focused on resistance and porosity of cathode. So we studied the effects of conducting agents to zinc air batteries performance, capacity, power density, average discharge voltage, resistance. And we also measured porosity of cathode by the ASTM. So we have got optimum contents of conducting agent.

Key words : Zinc Air Battery, Conducting agent, Peak power density, Resistance

1. 서 론

아연공기전지는 기존의 리튬2차전지, 니켈카드뮴전지, 연축전지에 비해 고에너지밀도¹⁾이며, 유기 전해액을 사용하는 리튬2차전지와 비교해 보면 수용성 전해액을 사용하므로 안전성 면에서도 뛰어남을 알 수 있다. 또한 아연분말을 사용하고 있으므로 환경 오염물질을 전혀 배출하지 않는 무공해전지이며 공기중의 O₂를 에너지원^{2,3)}으로 사용하므로 cathode의 재활용이 가능하다는 장점이 있다. 또한 대기 중의 산소가 일정하게 cathode의 기공을 통해 공급되므로 anode의 Zn 입자가 모두 ZnO로 산화되기까지는 아주 평탄한 방전전압을 유지한다. 그러나 아연공기전지는 방전 중에 항상 대기에 노출되어 대기의 온도와 습도의 영향에 민감하게 작용한다⁴⁾. 따라서 저습도 분위기에서는 전해액의 증발이 일어나 전해액의 부족현상이 생기고

고 습도에서는 역으로 대기 중의 수분이 전지 내로 유입되어 전해액의 농도변화와 함께 전지내부의 압력이 증가되어 전해액의 유출을 초래하게 되며 소수성 막의 세공도가 너무 작으면 외부로부터 유입되는 산소량이 부족하여 전지의 방전 시에 작동전압이 낮아지는 결과를 초래하게 된다. 따라서 아연공기전지에서는 소수성막의 세공크기를 전지의 최대연속 방전 시 필요한 산소가 투과 할 만큼의 세공도를 갖도록 조절하는 것이 전지의 용량저하를 최소화하는데 가장 중요하다. 또한 아연공기전지는 Zinc gel의 부피팽창이 심하여 단락의 위험이 크며 고출력특성이 좋지 않은 단점이 있다⁵⁾.

아연공기전지의 방전반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다. 일반 알카리망간전지가 음극활물질로 아연분말을 양극활물질로는 이산화망간을 사용하고 있으나 아연공기전지는 양극활물질로 대기 중의 산소를 사용하므로 전체 반응에서 소모되는 물질은 아연과 산소이며 실질적으로 소모되는 물질은 아연뿐임을 알 수 있다. 따라서 아연공기전지는 공기극을 재활용할 수 있으며

[†]E-mail: kiwonkim@nongae.gsnu.ac.kr

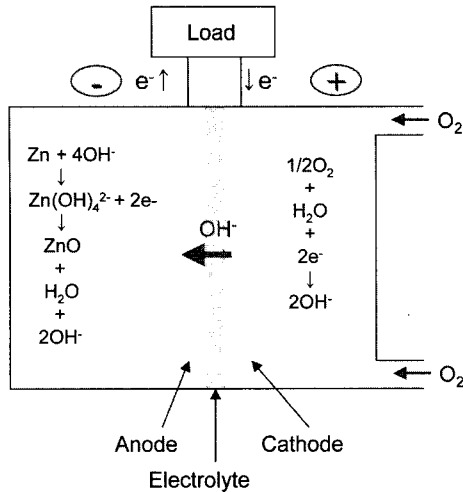
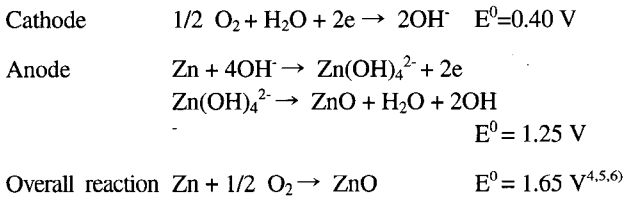


Fig. 1. Schematic diagram of Zn/Air Battery.

대기 중의 산소가 일정하게 공급되므로 방전전압을 다른 전지에 비해 아주 평탄하게 유지 할 수 있는 장점을 가지고 있다. Fig. 1은 아연공기전지의 작동 원리를 나타낸 것이다.



전지의 출력특성은 전지의 구조, anode 및 cathode 조성비 등의 여러 가지 요인이 있겠지만 전지의 저항이 가장 큰 요소로 작용하고 있다. 아연공기전지의 저항은 리튬2차전지나 니켈카드뮴전지와는 달리 순수한 전기적인 저항 외에 촉매의 활성화에 관계되는 저항성분과 반응기체의 분압과 관련되는 저항성분이 복합적으로 나타나고 있어 cathode의 기공율이 아연공기전지에서는 중요한 요소로 작용하고 있다. 전지의 내부저항은 결합제의 종류 및 함량에 영향을 받겠지만 cathode 내의 도전재의 종류에 따른 입자 크기의 형태 및 함량에도 밀접한 관계가 있다. 이에 본 연구에서는 3가지의 도전재 종류로 Super P Black(SPB), Acetylene Black(AB), Vapor Grown Carbon Fiber(VGCF)를 이용하여 전지의 방전용량, 출력밀도, 평균방전전압, DC저항, 분극저항, 기공율 등을 측정하여 최적의 다공질 cathode를 제조하는데 적합한 도전재의 종류 및 함량을 결정하였다.

2. 실험

2.1 시약 및 재료

Cathode 내부로 O₂가 유입되는 기공을 형성하기 위해 비표면적이 큰 Darco G-60(중심입도 18 μm, BET 853 m³/g, American Norit)인 활성탄을 사용하였고, 전극의 전자전도 경로를 원활히 하며 활성탄이 기공을 형성하기에 적합한 도전제로 Super P Black(MMM carbon), Acetylene Black(MMM carbon), VGCF(기상법탄소직육 10~20 μm, BET 25 m³/g, 소화전공)의 3가지 도전재를 사용하여 비교 실험을 하였다. 산소의 환원 촉매로

MnO₂(<44 μm, 92.15%, ERACHEM)를 사용하였으며 촉매의 반응 site를 증가시키기 위하여 15시간 동안 milling하여 사용하였고 결합제로는 PTFE 현탁액 (C.05~ 0.5 μm, 60%, PTFE 30-J, Dupont)을 사용하였다. 부극의 활물질로는 아연분말 (= 250 μm, UNION MINIERE), 'gelling agent'로 Poly acrylic acid (Carbopol 711, BF Goodrich), 전해액은 8.5 mol KOH 수용액을 제조하여 사용하였다^{7,8,9}.

2.2 전극 및 전지제조

cathode 제조는 Table 1의 혼합비율로 Fig. 2와 같이 PTFE 현탁액을 증류수에 혼합하여 초음파 분산기로 혼합시키고 도전재와 촉매인 MnO₂, 활성탄을 각각 초음파 분산기로 1분 30초 동안 혼합하였다. 혼합된 slurry를 120°C 오븐에서 건조시킨 후 15 cc의 Iso-propyl Alcohol을 첨가하여 반죽하였다. Roll press를 이용하여 X, Y 방향으로 번갈아 가며 kneading 하여 300~500 μm 두께의 sheet를 만들어 Ni mesh 양쪽에 압착하여 400~700 μm의 전극을 제조하였다. 제조된 전극은 hot press로 200°C에서 90초간의 열처리를 통하여 수분을 제거하고 O₂의 유입 경로인 기공이 형성될 수 있도록 하였다. 제조된 전극의 한쪽 면에 PTFE sheet를 130°C의 온도로 열융착하였다. 이때 PTFE sheet의 기공을 유지하기 위해 완충지를 사용하였다. Anode의 제조는 Table 2의 혼합 비율로 8.5 mol의 KOH 수용액에 전해액의 흐름을 막고 아연 분말의 성형성을 도와주며 전해액의 증발을 막아 주는 gelling agent를 혼합하여 800 rpm으로 3시간 동안 교반하여 gelling agent를 전해액에 완전히 해리 시킨 후 여기에 아연분말을 섞어서 반죽하여 Zinc gel을 제조하였다. Gelling agent는 Poly acrylic acid로 상품명은 Carbopol 이며

Table 1. Contents of materials in cathode.

Materials	MnO ₂	active carbon	conducting agent	binder
Weight ratio (wt%)	25~30	16~20	3~15	45

Table 2. Contents of materials in anode.

Materials	Zinc powder	gelling agent	KOH solution
Weight ratio (wt% or M)	75 (wt%)	25 (wt%)	8.5 (M)

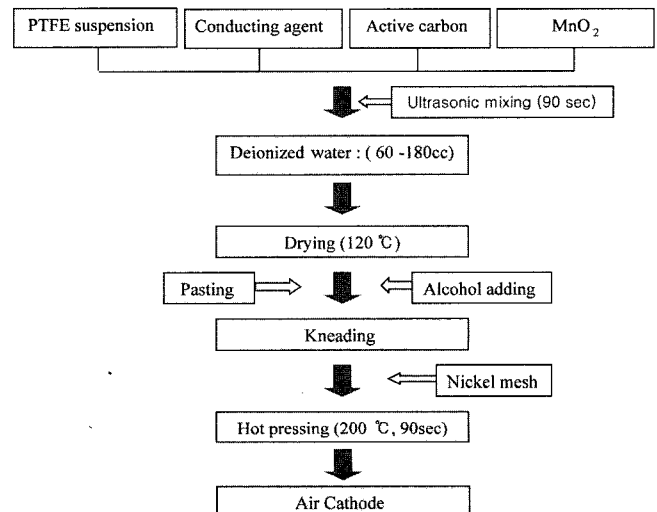


Fig. 2. Manufacturing process of cathode.

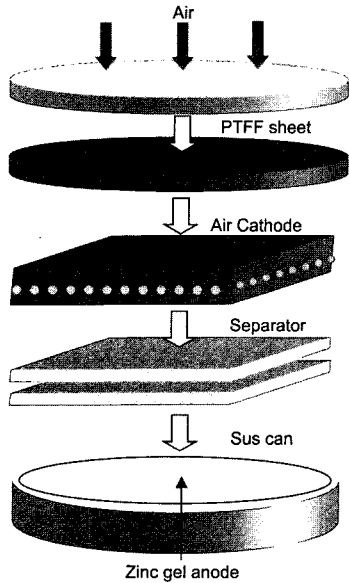


Fig. 3. Structure of Zinc/Air Battery.

2~7 μm의 입자 크기를 가지고 수분을 흡수하면 최초 부피의 1000배까지 팽창하는 점층제 이다. 최초 만들어진 Zinc gel에는 고속 교반에 의해 상당량의 기포가 함유되어 있으므로 진공펌프를 사용하여 전해액이 증발하지 않는 적당한 압력으로 기포를 완전 제거하였다. 전지의 조립은 Fig 3에서와 같이 button type을 사용하였다. 스테인레스 재질의 case에 적당한량의 Zinc gel을 담고 그 위에 친수 처리된 격리막 (Celgard 3501), 제조된 Cathode와 부직포를 올려놓은 후 산소 흡입 구멍이 있는 top cap을 씌워 전지를 제조하였다.

2.3 성능평가

전지의 성능 평가 방법으로 20 mA/cm²의 전류밀도로 정전류로 방전하여 전지의 방전용량 및 평균방전전압을 비교하였고 전류밀도를 20~100 mA/cm²로 변화시키면서 peak power density (mW/cm²)를 측정하였다. 전지의 내부저항은 저율방전에 이은 고율방전을 행하여 얻은 ΔI와 ΔV를 통하여 구하였다.

2.4 저항성분 측정

제조된 cathode의 전기저항에 의한 전압강하와 활성화분극에 의한 과전압을 분리하기 위하여 'Current Interrupt Technique'^{10,11)}을 이용하였다. Fig 4에 나타낸 바와 같이 30 mA/cm²의 일정 전류로 전지를 방전하다가 전류를 끊은 후 그때 회복되는 전압 차이를 측정하였다. 즉, 전류를 차단한 직후에 직선적으로 회복되는 전압차이는 전극의 전기적 저항 성분에 의한 전압강하 (IR drop)성분으로 보았으며, 그 후 개로전압까지 서서히 회복되는 전압 차이는 활성화분극에 의한 과전압 성분으로 판단하였다.

2.5 입도분석, 표면구조관찰 및 기공률 측정

도전재의 입도분석은 레이저입도분석기(MICRO-P, MALVERN Instruments Ltd. U.K.)을 이용하였다. Cathode의 표면구조는 주사전자현미경 (Scanning Electron Microscope, S-2700, Hitachi)을 이용하여 관찰하였으며, 기공률은 ASTM C20-00에 의한 수분침투법을 사용하였는데 전극을 100°C에서 12시간을 끓인 후의 전극 무게와 공기 중에서의 전극의 무게의 차에서 전극 내

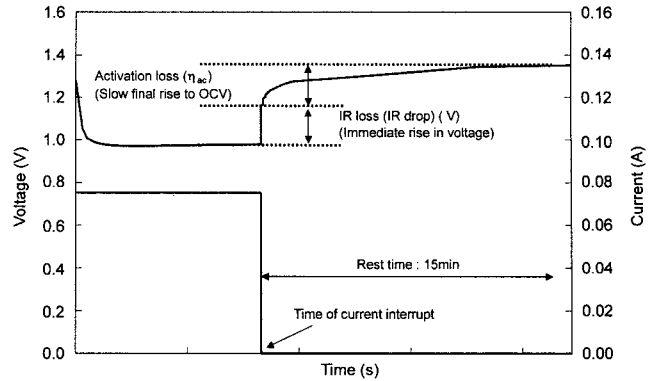


Fig. 4. Voltage and current profile according to time before and after current interrupt.

에 함유된 수분의 체적을 구하고 전극의 체적과 전극 내에 함유된 수분의 체적의 비에 의해 전극의 기공률을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 도전재의 종류에 따른 방전용량 및 평균방전 전압의 비교

제조된 전지를 Maccor 충방전기(모델명 MC-4, 미국)를 이용하여 정전류로 방전하여 discharge capacity와 discharge voltage를 비교해 보면 Fig 5에서와 같이 Acetylene Black, Super P Black을 사용했을 때는 약 550-650 mAh의 용량을 보였으나 VGCF는 500 mAh로 100 mAh의 상당한 차이를 보이고 있다. 또한 Fig 6을 보면 평균 방전전압 역시 Acetylene Black, Super P Black을 사용했을 때는 1.05(V), VGCF의 경

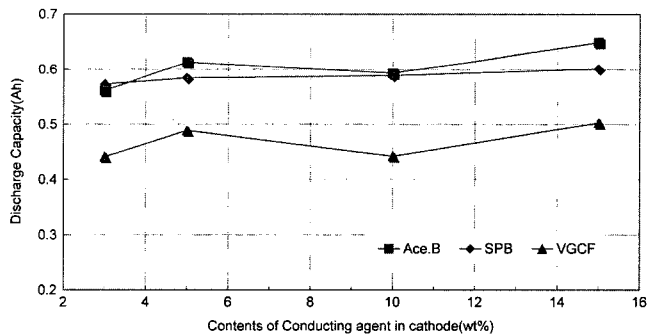


Fig. 5. Variation of discharge capacity according to contents of conducting agent in cathode.

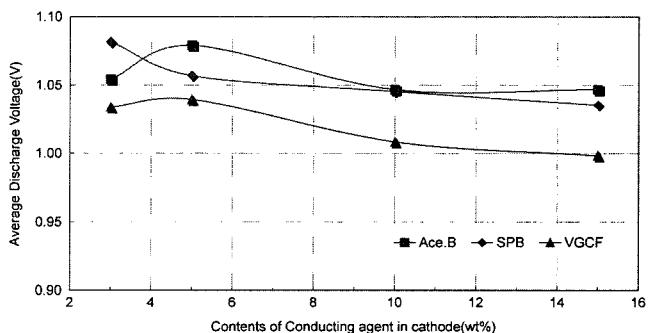


Fig. 6. Variation of average discharge voltage according to contents of conducting agent in cathode.

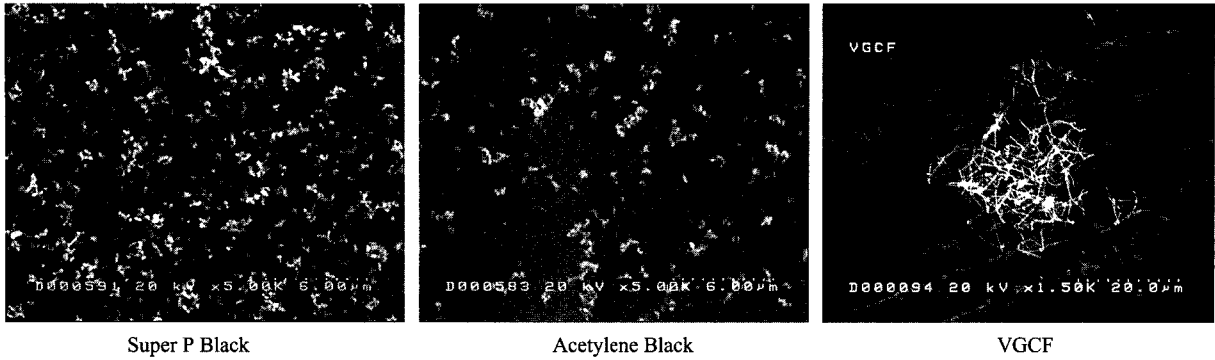


Fig. 7. SEM images of conducting agents.

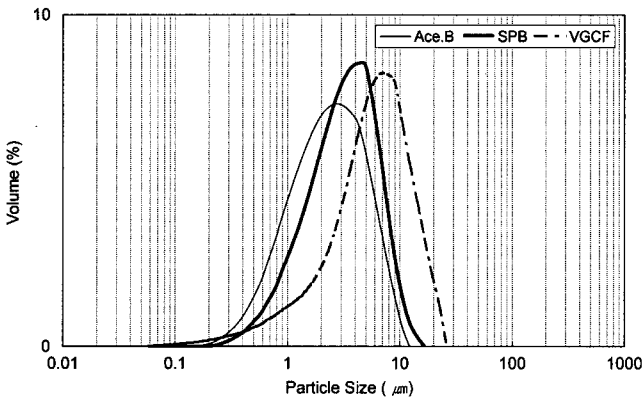


Fig. 8. Particle size distribution of conducting agents for cathode.

우는 1.00(V)로 VGCF를 사용하였을 때 낮은 방전전압을 보이고 있는데, 그 이유는 Fig 7, Fig 8의 SEM에 의한 표면형상 관찰 및 입도분석 에서와 같이 VGCF가 길이가 긴 섬유형상이며 입자 크기 또한 Acetylene Black, Super P Black에 비해 균일하지 못해 공기전지의 cathode 제조 시 불균일한 기공을 형성하여 방전 시 원활하게 산소 공급이 이루어지지 않기 때문인 것으로 사료된다. 아연공기전지의 장점은 다른 전지에 비해 방전 말기까지 평탄한 전압을 유지할 수 있다는 점이다. 이러한

특징은 anode의 Zinc powder에 의한 영향보다는 cathode 내의 기공을 통해 끊임없이 공급되는 산소의 환원에 의존하는데 만약 cathode 내의 기공이 충분히 제공되지 못하여 산소의 공급이 원활히 이루어지지 않는다면 저항의 증가로 인해 평균방전 전압이 감소하게 되고 결과적으로 평탄한 방전전압을 유지하지 못하게 된다.

3.2 아연공기전지의 저항성분과 출력특성

아연공기전지는 높은 에너지밀도를 제공하는 장점을 가지고 있는 반면에 고출력 방전에 취약한 단점을 동시에 가진다. 따라서, 고출력 방전 시의 단점을 보완해 줄 수 있는 최적의 도전재의 종류를 결정하기 위하여 Fig 5와 Fig 6의 결과에서와 같이 방전용량 및 평균방전전압 특성이 좋지 못한 VGCF를 제외한 Acetylene Black과 Super P Black을 사용하여 제조된 전지의 출력특성을 평가하기 위하여 전류밀도에 따른 peak power density (mW/cm^2)를 비교하였다. Fig 9에서처럼 $20 mA/cm^2$ 의 저율에서는 거의 비슷한 값을 보이나 고율로 갈수록 Super P Black을 사용했을 때의 출력밀도 특성이 Acetylene Black을 사용했을 때보다 우수함을 알 수가 있다. 전지의 출력특성에 영향을 주는 요소에는 여러 가지가 있지만 그 중에서 저항과 가장 밀접한 관계를 가지고 있다. 아연공기전지의 저항은 다른 전지와는 달리 순수한 전기적인 IR 강하와 산소의 환원반응 속도와 관계를 가지는 activation loss를 복합적으로 가지고 있다.

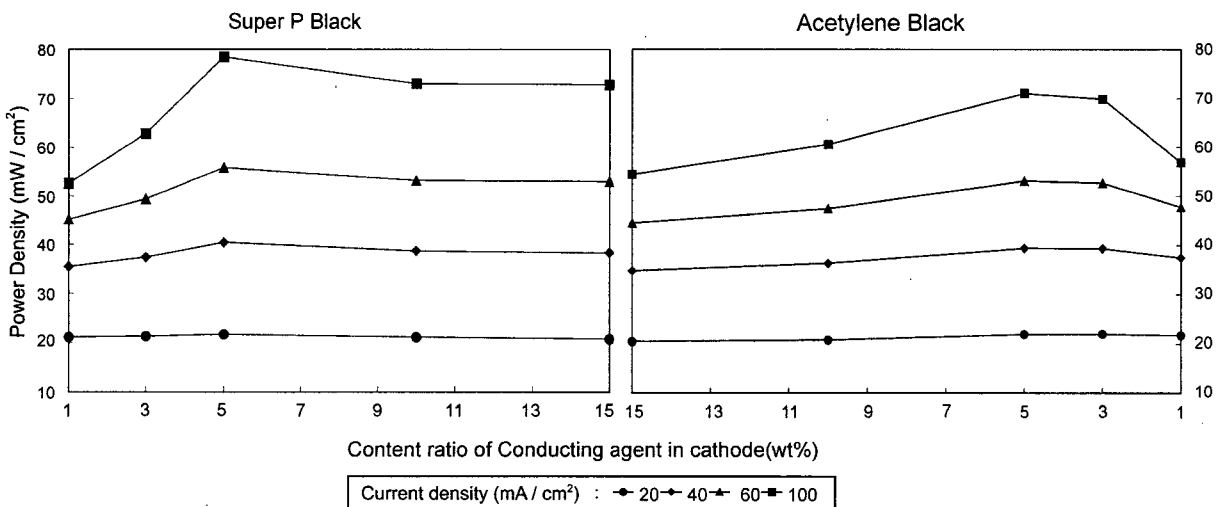


Fig. 9. Variation of peak power density according to contents of conducting agent in cathode.

IR 강하는 전극의 전기적 저항성분과 전해질의 이온의 이동 속도에 의해 지배를 받으며 이 성분에 의해 강해지는 전압은 $\Delta V = IR$ 의 관계를 갖는다. 이러한 저항을 낮추기 위해서는 전지의 전자전도성을 높여야 하는데 이를 위해서는 전극재료의 고전도성 물질 채용 등으로 해결해야 한다. 한편 촉매의 활성화에 관계되는 저항성분인 activation loss는 $\Delta V = A \ln(i/i_0)$ 의 식으로 표현된다. 이의 해결 방안으로 첫째 전지의 온도를 높여 주는 방법이고 둘째는 효과적인 반응 촉매를 사용하는 것이며, 셋째는 전극 표면을 보다 거칠게 제조하여 반응 표면적을 넓혀 주는 방법이다. 아연공기전지에서는 산소의 환원반응 속도와 관계를 가지는 activation loss에 지배적인 영향을 받고 있어 전지를 제조하였을 때 activation loss 값이 적은 전지의 출력특성이 우수하게 나타난다. 또한 cathode내의 다공성이 높을수록 촉매의 활성도가 높아져 activation loss값이 낮아진다. Fig 10을 보면 Super P Black이 Acetylene Black의 경우보다 내부저항이 낮게 나타나 있다. 그 이유는 Super P Black으로 전극을 만들 경우 Fig 11과 같이 Acetylene Black의 경우보다 다공성이 높아지며 activation loss 값이 적기 때문에 전체적인 저항이 감소하는 현상을 나타내기 때문이다. 뿐만 아니라 Super P Black으로 전극을 만든 경우 비록 10 wt%가 5 wt% 보다 IR 강하는 낮지만 activation loss가 10 wt%보다 5 wt%가 낮아 이 두 가지 저항값을 복합적으로 비교해 보면 전체적인 저항이 5 wt%에서 가장 적어 우수한 peak power 특성을 나타내고 있다. 이것으로 보아 아연공기전지의 도전재의 종류로는 Super P Black이 적합하며 Cathode 내의 함량이 5 wt%일 때 가장 좋음을 알 수가 있다.

4. 결 론

이상의 결과를 종합해 볼 때, 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

1. 3가지 도전재 중 VGCF는 방전전압 및 전지용량이 Acetylene Black, Super P Black의 경우보다 낮아 아연공기전지의 도전재로는 적합하지 않았다. 그 이유는 VGCF가 섬유 형태이므로 cathode 제조 시 불균일한 pore를 형성하여 균일한 공기의 유입을 방해하는 것으로 추측된다.
2. Super P Black, Acetylene Black 을 사용한 경우 전지 방전용량과 방전전압에는 별 차이가 없었다. 그러나 Super P Black을 사용하여 제조한 전극의 다공성이 Acetylene Black 을 사용한 경우보다 높기 때문에 Super P Black을 도전재로 채용한 전극의 전체적인 저항이 낮아져 peak power density가 우수하였다. 이것으로 Super P Black이 Cathode의 도전재로 적합함을 알 수 있었다.
3. Cathode 내의 Super P Black 함량이 5wt% 일 때 peak power density가 가장 우수한 특성을 나타내었다. 이는 5w%에서 가장 적합한 다공성을 형성하여 activation loss가 가장 적기 때문인 것으로 사료된다.
4. 따라서 아연공기전지의 도전재로서는 Super P Black이 가장 적합한 것으로 판단되며 cathode 내의 함량이 5wt% 일 때

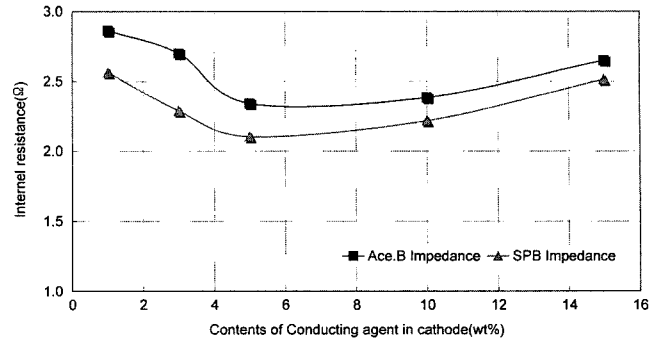


Fig. 10. Variation of internal resistance according to contents of conducting agent in cathode.

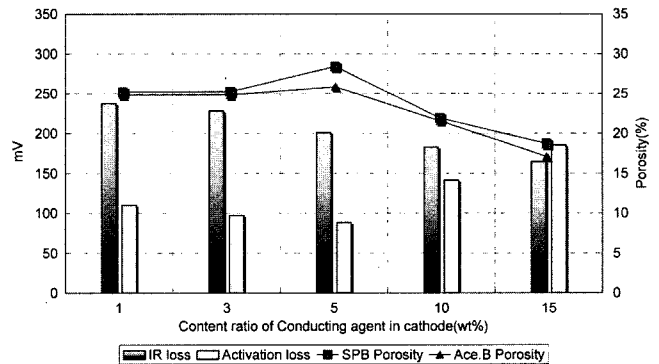


Fig. 11. Variation of IR loss, activation loss and porosity according to contents of conducting agent in cathode.

전지의 특성이 가장 우수하였다.

참고문헌

1. Dennis Sieminski, "Small Fuel Cells", Knowledge Foundation .INC. (2001).
2. Joseph L. Passaniti, and Robert B. Doop, U. S. Patent, 5,308,711 (1994).
3. Thomas Alan Reynolds, and Daniel John Brose, U. S. Patent, 5,985,475 (1999).
4. 김남인, "전기기술", 285~307, 조선대학교 (2001).
5. Dabid Linden, "Hand book of batteries", 13.2, McGraw-Hill. Inc., New York (1995).
6. T. R. Crompton, "Battery Reference Book", 59/3 Newnes, (2000).
7. LYON, and LYON LLP, PCT Patent, WO 00/33411 (1999).
8. HANDELMAN, and Joseph, PCT WO 01/56098 (2001).
9. CATAN, and Mark, PCT Patent, WO 00/36677 (1999).
10. Buchi FN., Mar다 A., Schere G.G, *J. Electrochem. Soc.*, **142**(6) 1895-1901 (1995).
11. James Larminie, Andrew Dicks, "Fuel Cell System Explained", John Wiley & Sons, Ltd., (2000).